



TITLE:

重い水素

AUTHOR(S):

外山, 修

---

CITATION:

外山, 修. 重い水素. 物理化学の進歩 1934, 8(1): 1-14

ISSUE DATE:

1934-07-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/45977>

RIGHT:

## 重 い 水 素

外 山 修

水素に質量2の同位元素が存在する事が一昨年来國に於て發見せられて以來、この重い水素に関する種々の研究が盛に行はれ殆ど應接に遑がない位である。従つて此の方面の一般的な概括も既に少くないのであるが、<sup>1)~10)</sup> 何分後から後からと新研究が發表されるのであるから、此處に更めて最近迄の研究結果を特に我々物理化学者の立場から通覽するのも強ち無駄ではないと思ふ。併しながら成丈記述の一般性を失はぬ爲に文献だけは各方面に亘つて出来るだけ廣く紹介しておいたつもりである。

〔I〕 質量2の水素の發見—存在量—名及記號—製法及檢出法

〔II〕 質量2の水素の性質に関する實驗並びに理論

(1)質量、(2)蒸氣壓、(3)分光學的研究、(4)原子核の構造、(5) $H_2^+$ ,  $H^+$ ,  $H^+$ ,  $H_2^+$  間の平衡、(6)オルト及パラ水素、(7) $H^+$ と $H^+$ との分別現象、(8) $H^+$ と $H^+$ との置換現象

〔III〕 質量2の水素の化合物とその性質

〔IV〕 質量2の水素の應用

〔V〕 質量3の水素

## 〔I〕 質量2の水素の發見—存在量—名及記號—製法及檢出法

1919年 Stern 及 Volmer<sup>1)</sup> は水素の原子量が整数とならぬ事から重い水素の存在を豫想して、擴散の速度の差を利用して兩者を分別しやうと試みたが失敗に終り、重い水素は若し存在するとしても質量1の水素の十萬分之一以下であるとした。

その後1927年に Aston<sup>2)</sup> が質量スペクトルに依つて水素原子の質量を正確に測定し、在來の化學的に決定せられた値  $1.00777 \pm 0.00002$  に対し非常によく一致する値  $1.00778 \pm 0.00015$  を得たので水素は最も簡單にして單一なる元素であると云ふ從來の考へに有力な支持を與へたものと思はれたのである。處が1929年 Giauque 及 Johnston<sup>3)</sup> は帶スペクトルの研究から酸素に同位元素が存在する事を見出した。原子量17のものは微量であるが18のものは Mecke 及 Childs<sup>4)</sup> に依れば16のものに對し 1:630 の割合に存在する。そこで1931年 Birge 及 Menzel<sup>5)</sup> は質量スペクトルで元素の原子量を決定する場合には、 $O^{18}$  (原子量18の酸素)は微量の爲現れず  $O^{16}$  を標準とした原子量が決定されるから、これを  $O^{18}$  と  $O^{16}$  とが 1:630の割合に混合された通常の酸素を標準とする化學的原子量の尺度に換算するには常に、0.0022 だけ減じなければならないと考へた。従つて Aston が與へた 1.00778は化學的の原子量では1.00756となるが、これを化學的の値1.00777に比較すると實驗誤差以上の差があるわけである。然るに他の元素ではこの補正の結果上記兩方法に依る原子量がよく一致して居る事から、Birge 及 Menzel は水素にも質量2の同位元素が存在し質量スペクトルでは $H^+$  (質量2の水素原子)が微量である爲に  $H^+$  のみが測定され、化學的方法では  $H^+$  +  $H^+$  の混合物の平均の原子量が與へられるものとして計算の結果、 $H^+$  と  $H^+$  の割合は1:4500 とすれば上述の差を丁度説明出来ると推定した。

次いで翌年(1932) Menzel<sup>6)</sup> 及 Unsöld<sup>7)</sup> は太陽のスペクトルを研究して  $H^+$  の存在を證明しやうとして失敗に終つたが、Allison<sup>8)</sup> は磁氣光學的方法を用ひて水素の同位元素を發見したと發表した。併しその確實性に就いては世上かなり議論があつた。

そこで質量2の水素發見の功績はその後間もなく分光學的に  $H^+$  存在の確證を與へた Urey, Bric-

kweddie 及 Murphy<sup>19)</sup> に歸せられてゐる。彼等は先の Birge 及 Menzel の推論を確める爲に、 $H^1$  と  $H^2$  の蒸氣壓の相異を豫想して多量の液體水素を三重點附近で蒸發せしめ、殘留部分のものを取つてスペクトルを調べてみた處  $H^2$  に相當する理論的位置に線がズレてゐる事を見出したのである。

その後  $H^2$  は質量スペクトルの方からも見出され、<sup>20-22)</sup> その存在はいよいよ確實となつたのであるがそれではその  $H^1$  に対する存在量は果して Birge 及 Menzel の値 1:4500 であるかどうかと云ふ問題が残る。先の Urey 等はスペクトル寫眞の露出時間から計算して 1:4000 と云ふ理論値に近い値を得たが、その後多くの人が出した値はいづれも 1:30000 程度のものが多く<sup>20) 23)-25)</sup> 理論値とは一致しなくなつた。處がその後水の電氣分解に依つて液中の  $H^2$  の濃度が段々大きくなる事が見出され、<sup>26)</sup> 従つて  $H^1:H^2$  の決定に使つた原料の電解水素が元來  $H^2$  に乏しくなつた試料である事がわかつて來た。又放電管内では重い水素が軽い水素よりも早く消える事も確められ、分光學的に  $H^1:H^2$  を決定する時にはその誤差も入つて來る事がわかつて來た。<sup>27)</sup> そこで Bleakney 及 Gould<sup>28)</sup> は雨水を赤熱した鐵で全部分解して得た水素を質量スペクトルで調べた處、再び 1:5000 と云ふ理論値に近い比を得た。その後 Lewis 及 Taylor 等も 1:5-6000 である事を確めてゐるから、<sup>29) 30)</sup> Birge 及 Menzel の豫想は大體に於て適中したわけである。

尚海水、<sup>31)</sup> 鑛水、天然瓦斯、<sup>32) 33)</sup> その他種々の自然物中<sup>34)</sup> の  $H^2$  の存在量に就ても研究されてゐる。

質量2の水素の名前は發見者 Urey 等に依つて Deuterium (在來の質量1のものはこれに對して Protium) と呼ばれたが、<sup>35)</sup> 英國の Rutherford は Diplogen と云ふ名を唱へ、<sup>36)</sup> 一般に米國では Protium 及 Deuterium、英國では Hydrogen 及 Diplogen と呼ばれてゐる。原子核も従つて米國では Proton に對して Deuteron 又は Deutron、英國では Diplon と呼ばれてゐる此の問題に就いては目下中々議論が多い。<sup>37) 37)-40)</sup> 兩水素を區別する記號も  $H^1:H^2$  と記すのと H, D として表すのと二通り行はれてゐる。

重い水素の製法は後に述べる  $H^1$  と  $H^2$  との分別現象の中主として電解に依つて重い水を濃縮する方法が用ひられてゐる。非常に純粹な  $H^2$  は Hertz の擴散の裝置に依るのがよいやうである。<sup>41)</sup>  $H^2$  の檢出方法は  $H^1$  と  $H^2$  との性質の相異を利用して次の如く色々の方法で行はれてゐる。

- i) スペクトル、(分光學的研究の項參照)
- ii) 水の比重、<sup>29) 42) 43) 44)</sup>
- iii) 熱傳導度、<sup>44)</sup>
- iv)  $H^2 + Li^+ = 2He^+$ 、<sup>7) 45)</sup>
- v) 水の屈折率、<sup>46) 48)</sup>

## [II] 質量2の水素の性質に関する實驗並びに理論

(1) 質量：— 分光學の方からも決定出来るが最も正確な値は質量スペクトルに依る値で、Bainbridge が精密な實驗の結果最後に得た値は次の通りである。<sup>22)</sup>

$$2.01363 \pm 0.00008 \quad (O^{16} = 16 \text{ を基準とした値})$$

$$2.01363 \pm 0.00004 \quad (He = 4.00216 \quad , , \quad )$$

(2) 蒸氣壓：— Meisner 及 Steiner<sup>77)</sup> は示差壓力計を用ひて低溫に於ける  $H^1H^2$  の蒸氣壓を測定したが、 $H^2$  の濃度の高い試料が未だ手に入らない頃の事であるから、 $H^1H^2$  の蒸氣壓そのものに就てはあまりはつきりした事はわからなかつたが、水素の分別蒸溜の機構及核の旋回等の問題に就いて非常に興味ある材料を提出してゐる(後述)。Lewis<sup>12)</sup> は  $H^1_2$  と  $H^2_2$  とを 0-100% に至

る種々の割合に混合した試料に就いて蒸気圧を調べてラウルの法則が成立する事を確めた。又氷點と混合物の組成との間にも直線関係がある事を見出した。更に白金觸媒に依つて平衡量の  $\text{H}^1\text{H}^2$  を造つて調べたが、あまり變化がなかつた。尙純粹の  $\text{H}_2^2$  に就いてバラの  $\text{H}_2^1$  を標準として種々の温度で蒸気圧を調べてゐるが此の場合活性炭素を使つて低温に於ける  $\text{H}_2^2$  のオルト-バラ平衡を行はしめたが別に變化が認められなかつた。併し此等の結果は未だ不確實である。

### (3) 分光學的研究：—

(i) 線スペクトル；水素の線スペクトルは一般に次の形式で表される。

$$\nu = R \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$\nu$  は波數,  $n$  は整数,  $R$  は Rydberg 恒數でその値は

$$R = \frac{2\pi^2 \mu e^4}{ch^3}$$

で與へられる。c は光の速度, e は電子の電荷, h は Planck の恒數,  $\mu$  は有効質量であつて、水素原子核の質量を  $M$ , 電子の質量を  $m$  とすれば

$$\mu = \frac{m \cdot M}{m + M}$$

であるから  $\text{H}^1$  と  $\text{H}^2$  とを比べると  $\mu$  の値從つて  $R$  の値に相異を生すべき事は明である。即スペクトル線の位置にズレを生ずる譯である。實際重い水素の Lyman 系<sup>(52)</sup> 及 Balmer 系<sup>(19)(24)(41)(46)-(51)</sup> を調べてみると上式から計算した位置の處へ線が見出されてゐる。尙重い水素は軽い水素に比べて熱運動の速度が小さいからスペクトル線に現れる Doppler 効果が少いだらうと豫想出来るが、事實重い水素の  $\text{H}_\alpha$  線の微細構造を見ると軽い水素よりも非常に鮮明である。<sup>(46)-(51)</sup> 此の事は今日尙研究すべき問題の多い水素スペクトルの微細構造を研究する上に非常に好都合である。

(ii) 帶スペクトル；原子核の質量の相異に基く有効質量の相異は帶スペクトルに於ても同様に帶線の位置のズレとなつて現れるが、此の場合は複雑であつて、廻轉、振動、電子的の三つの影響が現れる。 $\text{HCl}$  の赤外吸収帶<sup>(53)</sup> に於ては  $\text{H}^1\text{Cl}^{35}$ ,  $\text{H}^1\text{Cl}^{37}$ ,  $\text{H}^2\text{Cl}^{35}$ ,  $\text{H}^2\text{Cl}^{37}$  の四通りの分子が認められ、これから  $\text{H}^2$  の質量を求めると質量スペクトルの値とよく一致する。此の他重い水の吸収帶<sup>(52)</sup>,  $\text{OH}^2$  (53) (54) (55),  $\text{H}^1\text{H}^2$  (54) 及  $\text{H}_2^2$  (55) 等に就いて同様な研究がある。(  $\text{H}_2^2$  に就いては尙オルト-バラの項参照)。

(4) 原子核の構造：— 質量2の水素が1のものと同じく電子一個と陽核とからなる事は明かであるが、原子核の構造に就いては未だあまりはつきりした事は言へない。最初は二個のプロトンと電子一個とから出来てゐるものと考へられてゐたが、中性子が發見せられてからは恐らく一個のプロトンと一個の中性子からなるものと想像せられるに至つた。その後又陽電子の存在する事が明かにされたので、中性子二個と陽電子一個とからなるものと考へる事も出来る。今中性子一個とプロトン一個とからなるものとすれば、Chadwick<sup>(56)</sup> が與へた中性子の質量を用ひて

$$1.0078 + 1.0067 = 2.0145$$

(プロトン) (中性子) (ディブロン)

となる。即ち先に質量スペクトルの方から得た値 2.0136 と一致しない。これから考へるとプロトンと中性子との結合のエネルギーは百萬ヴォルト以下のものとなる。併し中性子の質量が未だ確實なものではなく Chadwick 自身も  $\text{H}^2$  の質量 2.0136 から逆算して中性子の質量の最小限界を 1.0058 としてゐる。<sup>(57)</sup>

偖て上の如く  $\text{H}^2$  の原子核が(プロトン+中性子)からなるものとすればディブロンを破壊してプロ

ドンと中性子とに分解出来る筈である。Rutherford 等<sup>58)</sup> はディブロンに  $\alpha$  粒子をぶつつけてこれを破壊しやうとして成功しなかつたが、Lawrence 等<sup>59)</sup> <sup>60)</sup> は高速度のディブロンを種々の物質にぶつつけてこれがプロトンと中性子に分解するものと推定した。併し此の場合質量とエネルギーとの関係から計算すると中性子の質量は僅に 1.0006 となつて Chadwick の値よりも非常に小さい事になる。又 Rutherford 等はアモニウム鹽及磷酸等にディブロンをぶつつけてその  $H^1$  を  $H^2$  で置き換へ更にこれにディブロンをぶつつけて生じた粒子を調べた結果次の二つの機構を考へたがこのいづれが正しいかは未だわからない。<sup>61)</sup>



以上はいづれもディブロン→プロトン+ 中性子の研究であるが逆にプロトン+ 中性子→ディブロンの研究もある。Lea<sup>62)</sup> はパラフィンワックスへ中性子を衝突せしめて其散亂を調べた處、パラフィンワックスの水素原子に依つて後方へ  $\gamma$  線が放射される事がわかつた。これは中性子がパラフィンワックスの  $H^{1+}$  と結合して  $H^{2+}$  を造りエネルギーを  $\gamma$  線として放出するものとし考へられぬ。併し Lea の實驗では此くの如き衝突でディブロンが出来る確率は四回の衝突に就いて一回となつてゐるが、Massey 及 Mohr<sup>63)</sup> の計算では僅に千回に一回となつて實驗と一致しない。

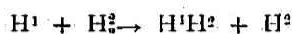
(5)  $H_2$ ,  $H^1H^2$ ,  $H_2^+$  間の平衡:— Urey 及 Rittenberg<sup>64)</sup> はこの三種の分子の自由エネルギーから三者間の平衡を計算してゐる。それに依ると  $H_2 + H_2^+ \rightleftharpoons 2H^1H^2$  の平衡恒数は高温では簡単な公算的な値に近附くが、低温になれば著しく小さくなる。200°K 以下では  $H_2^+$  核の旋回の量子数の如何及び  $H_2^+$  核が Bose-Einstein 統計力學に従ふか、Fermi-Dirac 統計力學に従ふかに依つて平衡恒数に著しい差を生じる。例へば 20°K に於る値を示すと

$H_2^+$ 核の旋回量子数	平 衡 恒 数	
	Bose-Einstein 統計力學	Fermi-Dirac 統計力學
0	0.1032	2.362
1/2	0.1356	0.3640
1	0.1515	0.2842
3/2	0.1609	0.2562

故に逆に低温に於ける此の平衡を調べる事に依つて核の旋回量子数及び統計力學を決定出来るわけである。Urey<sup>65)</sup> 等は以上の理論値を確める爲に沃化水素を水銀で分解して得た水素について質量スペクトルで平衡を調べた處よく理論と一致した値を得たが、温度が高いから原子核の旋回量子数や統計力學の決定には役立たない。又 Farkas 等<sup>41)</sup> <sup>66)</sup> はニッケル觸媒を用ひて三分子間の平衡を保たしめた後三分子の濃度を前に水素のオルト-バラ平衡の測定に用ひたと同じく三分子間の熱傳導度の差を利用して定量した結果同様に理論値とよく一致した値を得てゐるがこれも高温の平衡である。低温の平衡を調べる爲に Farkas 等は先のオルト-バラ轉移の時と同様に活性炭を使つて平衡に達せしめやうとしたがこの場合には全く觸媒作用がなく失敗に終つた。此くして結局低温に於ける三分子間の平衡を調べて  $H_2^+$  原子核の旋回及統計力學を決定しやうとする試みは未だ達せられてゐない。理論的に言へば三分子が夫々原子から造られる場合はその時の温度に相當した平衡を満足すべき事が豫想されるから、適當な觸媒(原子状に吸着する場合)、適當な光化學反應又は化學反

應に依つて低温に於ても平衡が測定出来る筈である。

三分子間の平衡は斯くの如く觸媒等の手段を要する事から見てもわかるやうに平衡に達する速度は非常に遅い。均一系に於て  $\text{H}_2^+$  と  $\text{H}_2^-$  との混合物を熱して平衡量の  $\text{H}^+\text{H}^-$  を得るには  $600^\circ\text{C}$  以上に熱する必要がある。此の場合 Farkas 等に依れば反應の機構は次の如く原子を含む反應と分子間の置換反應とよりなる。



(6) オルト及バラ水素；— 同一の原子からなる二原子分子にはすべてオルト及バラの二つの異性體が存在すべきであるから、 $\text{H}_2^+$  に於ても  $\text{H}_2^-$  と同様にオルト及バラを考へる事が出来る。 $\text{H}_2$  に於てはこれら兩異性體の性質は次の如くである。

	特 宜 函 数	廻轉量子数	核 旋 回	統計的質量
オ ル ト	非 對 稱	奇 数	$\Omega\Omega$	3
バ ラ	對 稱	偶 数	$\Omega\Omega$	1

$\text{H}_2$  の場合は正規状態は  $\text{H}^+$  の場合と同じく  $^1\Sigma_g$  であるが、核の統計力學がわからなければ廻轉量子数の奇数偶数いづれの場合がオルトかバラかわからない。併しながら一般に核の旋回の量子数、統計力學及び原子量の間には次の關係がある事が知られてゐる。

原 子 量	核 旋 回 量 子 数	核 の 統 計 力 學
偶 数	整 数	Bose-Einstein.
奇 数	半 整 数	Fermi-Dirac,

$\text{H}_2$  は原子量は1、核の旋回量子数は  $1/2$ 、Fermi-Dirac 統計力學が適用され、廻轉量子数は奇数のものがオルト、偶数のものがバラである。 $\text{H}_2^+$  の原子量は2であるからその核旋回量子数は整数であつて Bose-Einstein 統計力學が適用されるだらう、従つて此の場合廻轉量子数は偶数のものがオルト、奇数のものがバラとなる事が豫想出来る。

$\text{H}_2^+$  の場合は周知の如くオルトとバラは次の三性質に就いてよく研究されてゐる。

- 廻轉比熱
- 分子スペクトル
- オルトとバラ間の平衡關係(熱傳導度)

従つて  $\text{H}_2^+$  の場合も此の三方法で研究出来る筈である。この中 b) に關しては既に分光學的研究の項に於て述べた通り、 $\text{H}_2^+$  の分子スペクトルに就いて Lewis 及 Ashley<sup>55)</sup> の研究がある。彼等は  $\text{H}_2^+$  の離帶スペクトルが交互に強さの變化する線からなる事を見出したが、それをよく調べてみるとオルトの廻轉量子数は偶数でバラは奇数、 $\text{H}_2^+$  核の旋回量子数は1と推定するに至つた。一方 Farkas<sup>57)</sup> は  $\text{H}_2^+$  の時と同じく c) の方法に依つて研究を行つた。即ちオルトとバラの比熱の相異に依る熱傳導度の差を利用してオルト、バラを定量し、それに依つて兩者の平衡關係を調べた結果 Lewis



及 Ashley の分光學的研究と全く一致した結論に到達したのである。斯くて  $H^{\circ}$  核の旋回量子数は最初 Steiner 及 Meisner<sup>77)</sup> が重い水素の蒸氣壓測定の結果を吟味して推定した通り 1であつて、核の統計力學は Bose-Einstein となり、オルト及バラは夫々偶數及奇數の廻轉量子数を有する事となる。即ち前記の豫想通りとなつたわけである。Farkas 等に依れば核の旋回量子数が確に 1であると云ふ斷定は尚 a) の方法即  $H_2^+$  に於て Eucken が行つたやうに比熱の絕對値の測定に依らなければならぬとの事であるが、いづれにしても先の  $H_2^+$ ,  $H^+H^{\circ}$ ,  $H_2^{\circ}$  間の平衡に於て未解決に終つた  $H^{\circ}$  核の旋回及統計力學の問題が  $H_2^{\circ}$  のオルト及バラの研究から殆ど解決されるに至つたわけである。

オルトとバラの統計的重量は核の旋回量子数を  $t$  で現せば夫々  $t(t+1)$ ,  $t(2t+1)$ ,  $t(2t+1)$  となる。例へば  $H_2^+$  では  $t=1/2$  であるからオルトとバラの比は高温では 3:1 となる。 $H_2^{\circ}$  では  $t=1$  であるから統計的重量の比は 2:1 である。しかも  $H_2^+$  は Fermi-Dirac 統計力學に従ふに反し  $H_2^{\circ}$  は Bose-Einstein 統計力學に依るから低温に於ては  $H_2^+$  が 100% バラに近附くに反し  $H_2^{\circ}$  では 100% オルトに近附く。即ち  $H_2^+$  では低温に於てバラが安定な形であるに反し  $H_2^{\circ}$  ではオルトの方が安定となる。この點が非常な相異である。

オルトとバラの轉移速度は  $H_2^+$  の時と同じく非常に遅く、觸媒を利用すれば速に平衡に達す。その機構は  $H_2^+$  の時と<sup>68)</sup> <sup>69)</sup> 全く同じく、低温に於ける活性炭に依るバラ→オルトの轉移は炭素表面へ分子狀に吸着された水素が炭素原子の磁場の不均一性に依つて核の旋回方向を變換するものであるに反し、高温に於ける金屬觸媒に依るオルト→バラ轉移は原子狀に吸着された水素原子が再び分子となつて脱着する場合に統計的重量に従つてオルト及バラを生ずるわけである。尙最近 Farkas 等が酸素分子に依る均一系のバラ→オルト轉移を  $H_2^+$  に就いて研究してゐる<sup>70)</sup>が、 $H_2^{\circ}$  に就いてこれを行つて見ると  $H_2^{\circ}$  の場合は  $H_2^+$  に比して甚だしく速度が遅い事がわかつた。これから計算すると  $H^{\circ}$  原子核の磁氣能率は  $H^+$  のそれの僅に 1/5 に過ぎない事になる。これは Stern 及 Estermann<sup>71)</sup> が先に定性的に得た結果とよく一致するが、何故此の如く  $H^+$  に比して磁氣能率が小さいか今の處全く不可解である。

## (7) $H^+$ と $H^{\circ}$ との分別現象；一

### (i) 實驗的研究；

a) 水素瓦斯の擴散； 重い水素の擴散の速度は遅いからこれに依つて分別が起る。Hertz の擴散の裝置<sup>72)</sup> が非常に純粹な  $H_2^{\circ}$  を與へる事は製法の項で述べたが、これは陶土の管壁を擴散させて分別するのである。その他パラジウム等の金屬への擴散に依つても分別が起る。<sup>41)</sup> <sup>73)-74)</sup>

b) 液體水素の蒸溜；<sup>19)</sup> <sup>75)</sup> <sup>76)</sup> これは最初 Urey 等が用ひた方法であるが、その後電氣分解に依る製法が出てからあまり用ひられなくなつた。Urey 等はこの場合三重點(14°K)附近で蒸溜しなければ分別が起らぬやうに言つてゐるが、通常の液體水素の沸點(20°K)に於ても分別が起る事が他の方面から確められてゐる。<sup>77)</sup>

c) 水の蒸溜；<sup>78)-82)</sup> あまり能率はよくないが分別が行はれる。Lewis 等は電氣分解法をやる前に先づ此の方法で相當重い水を濃縮してゐる。

d) 水素の吸着；<sup>41)</sup> <sup>83)</sup> Taylor 等は液體空氣の溫度に於て活性炭に水素を吸着せしめたる後これを大部分脱着せしめ、これを繰返すと吸着水素中の  $H^{\circ}$  の量が段々増大する事を認めた。

e) 水の吸着<sup>79)</sup> <sup>84)</sup>； これも活性炭に依る。

f) 化學反應； 最初水蒸氣と赤熱した鐵との反應に於て 重い水素と軽い水素との分別が行はれる事が見出されたが、<sup>28)</sup> <sup>84)</sup> その後 Na, Ca, Al, Zn 等を重い水又は重い水を含む酸又はアルカリ溶

液と反應せしめると常に重い水は後へ残る事がわかつた。<sup>85)-88)</sup> 又  $H^2$  を含む水素瓦斯で酸化銅を還元すると軽い水素が先に反應する。<sup>89)</sup> Rollefson<sup>90)</sup> は  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $CO$  の混合物に光を當て、反應速度を調べた結果  $H_2^2$  は  $H_2^1$  よりも反應速度遅くその活性化エネルギーの差は1630カロリーである事を報告してゐる。即ち一般に  $H^2$  は  $H^1$  よりも反應速度が小さい事がわかる。

g) 電氣分解; 古電解液から取つた水素を調べて電解に依つて重い水が濃縮される事を Washburn 及 Urey<sup>91)</sup> が見出してから此の方法は重い水從つて重い水素の最良の製法となつた。<sup>92) 93) 94) 95)</sup> 最初は苛性溶液で電解を行つたが、その後酸性溶液でも同様に濃縮される事がわかつて來た。それのみならず分別の能率は陰極の種類、電解液の濃度、電流密度、電解の温度等にあまり著しく影響されない事もわかつて來た。<sup>97)-100)</sup>

h) 自然現象;<sup>34)</sup> 後述の如く重い水は生物體の機能を阻止する傾向が多分にある。植物の成長等に於てこれを應用すれば軽い水はよく吸収され重い水は漸次残留して分別が行はれるわけである。Lewis 等は既に斯くの如き方法に依る濃縮の可能を指摘してゐる。

(ii) 分別現象の理論的考察; 分別の機構としては根本的に次の四つを考へる事が出来る。

(A) 動的 (dynamic) 現象の場合;

a) effusion: <sup>41) 100)</sup> 氣體が小孔を effuse する時の速さを考へてみるとその分子速度に比例するから結局分子の質量の平方根に逆比例するわけである。今混合せる二種の氣體の濃度を  $x_0, y_0$  としそれが effusion の結果  $x, y$  となつたものとすれば

$$\frac{y}{y_0} = \frac{x}{x_0} \sqrt{m_x/m_y}$$

$m$  は質量を表す。即ち effusion の速度は  $H^1$  の方が速い。

b) 零點エネルギー;<sup>100) 103)</sup> 分子が絶対温度零度に於ても尙振動のエネルギー即ち所謂零點エネルギーを有する事は量子力学に依つて明かにされ、又事實分光學の方から實證されてゐる。今廣く原子と原子との間に働く力を考へるならば、零點エネルギーとして van der Waals の力に基くものと化學的結合に基くものとを考へる事が出来る。此の中前者は一般に後者に比して非常に小さいものであつて低温の場合の他は大して重要でない。後者はこれに反して化學反應等の場合に重要な役割を演ず。一般に化學變化に於て分子は一度大きなエネルギーを持つた活性状態を経なければならぬからこれに要する活性化エネルギーが小さい程反應は起り易い理である。然るに零點エネルギーは此の活性化エネルギーに使用されるから他の條件が同じならば大きな零點エネルギーを有するものほど反應し易い事になる。今簡單の爲水素原子が他の原子と單獨の振動器を形成するものとして計算すると、 $H^1, H^2$  に対する種々の等極性化學結合の零點エネルギーは次表の如くなる。

$H^1-H^1$	6.2 Kg. cal.	$C^{13}-H^1$	4.1 Kg. cal.	$Cu-H^2$	1.9 Kg. cal.
$H^1-H^2$	5.4	$C^{13}-H^2$	3.0	$Ni-H^1$	2.3
$H^2-H^2$	4.4	$Be-H^1$	3.0	$Ni-H^2$	1.6
$O^{16}-H^1$	5.2	$Be-H^2$	2.2	$Au-H^1$	3.2
$O^{16}-H^2$	3.8	$Al-H^1$	2.4	$Au-H^2$	2.3
$O^{17}-H^1$	5.2	$Al-H^2$	1.7	$Zn-H^1$	2.3
$O^{17}-H^2$	3.8	$Fe-H^1$	1.9	$Zn-H^2$	1.6
$O^{18}-H^1$	5.2	$Fe-H^2$	1.3	$Hg-H^1$	2.0
$O^{18}-H^2$	3.8	$Pt-H^1$	1.7	$Hg-H^2$	1.4
$C^{12}-H^1$	4.2	$Pt-H^2$	1.2	$Hg^+-H^1$	2.9
$C^{12}-H^2$	3.1	$Cu-H^1$	2.7	$Hg^+-H^2$	2.0

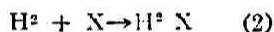
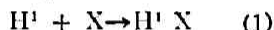


故に  $H^1$  は  $H^2$  よりも反応速度が大で従つて化学反応に於て分別が行はれるわけである。零點エネルギーの差を  $\Delta E$  にて表はせば反応速度の比は Boltzmann の法則に依つて  $e^{-\Delta E/RT}$  で表はされるから此の場合も先と同形の次式が成立する。

$$\frac{y}{y_0} = \left( \frac{x}{x_0} \right) e^{-\Delta E/RT} \quad (\text{但し } y \text{ は重い同位元素の濃度})$$

c) トンネル効果;<sup>100) 103)</sup> 上述の如く化学反応に於ては一般に反応前と反応後の状態の間に活性化エネルギーに相當する高さの山が存在すると考へる事が出来るが、或る場合にはその山を越えなくても(即ち活性化エネルギーを持たなくても)山の下の特ネルを抜け通るやうに反応が行はれ得る事が量子力學的に證明されてゐる。<sup>100) 103)</sup> 此の通稱トンネル効果の確率は反應物質の質量に關係し、 $H^1$  と  $H^2$  とでは  $H^1$  の方が恵まれてゐる。即ちこの機構に依つても  $H^1$  の方が  $H^2$  よりも反應し易いと云ふ事になる。

(B) 靜的 (static) 現象の場合: 此の場合は主として平衡の相異が分別の原因となる。例へば  $H^1$  と  $H^2$  との混合物に  $X$  なる物質を作用させて



となる場合を考へてみると、(1)の平衡恒数が小さく (2)のそれが大であれば反應生成物  $HX$  の中の  $H^2$  の濃度は増大する譯である。然し斯かる平衡の差を利用する方法では通常あまり大きな分別は望まれない事は明かである。

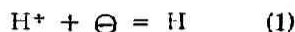
以上基本的な分別の機構を考察して來たが、これらの機構を以つて前述の分別現象を如何に説明するかと云ふ事はかなり困難な問題である。或る場合には上記の機構の唯一つを以つて説明出来るかもしれないが、又或る場合には二つ又は三つが同時に働いてゐる場合も少くないだらう。

水素の擴散に依る分別も大體純粹な effusion として説明出来る場合もあるが、パラヂウムへの擴散の如きは甚だ複雑であつて、パラヂウム内で水素分子は一度原子狀に解離されるものと考へられてゐる。その證據に  $H_2^1$  と  $H_2^2$  のみからなる混合物を以つてパラヂウムを擴散せしめると、擴散後の氣體は丁度パラヂウムの溫度に相當した平衡量の  $H^1H^2$  を含むものが出来る。<sup>101) 102)</sup> 液體水素の蒸溜は effusion と van der Waals の零點エネルギーとが關係して來るものと思はれる<sup>100)</sup> が、Meisner 及 Steiner<sup>77)</sup> の研究に依れば  $H_2^1$  のオルト→パラ轉移が重大な役割を演ず。即ち蒸氣壓の大なるパラの蒸發が分別の原因をなすから、成丈ゆつくり蒸發せしめてパラ轉移を行はせる方が分別能率がよくなる。水の分別蒸溜の場合は又水の分子の會合が關係して來るからこれも複雑である。活性炭への水素吸着及脱着に依る分別は Eyring 等に依れば活性化吸着に於ける零點エネルギーの差に依つて説明されてゐるが、<sup>100) 102)</sup> Farkas 等に依れば單に effusion の效果として取扱はれてゐる。<sup>101)</sup> 此の際注目すべき事は分別が吸着よりも脱着に於て行はれる事である。

化学反應に依る分別は主として零點エネルギーとトンネル効果に依る。いづれの機構に依つても一般に  $H^1$  は  $H^2$  よりも反應速度が大である事は前に述べた通りであるが、Polanyi に依れば零點エネルギーの效果は或る場合には逆になる事がある。<sup>103)</sup> 例へば<sup>57)</sup> ナトリウムを  $H_2^1O$  と  $H^1H^2O$  の混合物と作用せしめると最初は上述の反應速度の相異から  $H_2^1O$  の方が先に分解する。併しナトリウムの方が水よりも過剰にある場合には水が全部分解されるのであるから、反應が進むと共に  $H^1H^2O$  もナトリウムで分解されるに至る。處が此の場合比較される  $H^1$  と  $H^2$  は先の  $H_2^1O$  と  $H^1H^2O$  の場合と異なつて同一分子  $H^1H^2O$  内にあるを以つて、反應の出發點に於ける零點エネルギーには差がない。併し活性化エネルギーの山の頂點に於ては  $NaOH^1$  が出来るか、 $NaOH^2$  が

出来るかに依つて零點エネルギーが異なり、しかもその大きさは明かに  $\text{NaOH}^2$  の方が小さいから活性化エネルギーの小さくて済む  $\text{NaOH}^2$  が出来て  $\text{H}^1$  は  $\text{H}_2^2$  として出るものと説明される。

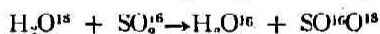
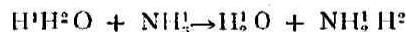
最後に電氣分解に依る分別であるが、一寸考へるとこれは  $\text{H}^{1+}$  と  $\text{H}^{2+}$  の易動度の差に依り起るものの様に思へる。併しながら前述の如く分別能率は酸性液でも苛性液でも變らぬのであるからこれは當らぬと云ふ事になる。又易動度の相異があつた處で擴散の爲にその影響は打消される事が考へられる。<sup>111)</sup> ナトリウムと水との反應を應用して説明しやうとする人もあるが、<sup>88)</sup> これも苛性溶液の場合しか説明出来ない。そこで一般には兩水素の過電壓の差に依るものと稱せられてゐるが、過電壓そのものの性質が現在未だあまりはつきりしてゐないやうである。イオンが電荷を失つて氣體として發生する迄には次の三階段が考へられる。



此の中主として(1)と(2)が問題になる。Eyring<sup>100)</sup> <sup>102)</sup> は此の分別を(2)の零點エネルギーの差で説明してゐるが、Polanyi<sup>100)</sup> は(1)のトンネル効果であるとし、更に Volmer の過電壓の理論を支持し Gurney の理論を否定した。併し Bell 等<sup>95)</sup> <sup>107)</sup> は分別能率が電極の性質にあまり関係せぬ事から Gurney 説を支持してゐる。これに對し Eyring 等<sup>90)</sup> は又 Gurney 説の難點を擧げてゐる。又 Polanyi 等は白金黒を觸媒とする置換反應  $\text{H}^1\text{H}_2^2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2^2 + \text{H}^1\text{H}_2\text{O}$  の研究の結果、水素過電壓の原因は(1)であると斷定してゐるが、<sup>108)</sup> 異議を唱へる人も出て來た。<sup>109)</sup> <sup>110)</sup> Fowler<sup>111)</sup> も液と電極表面との間に水素原子の交換が行はれるから Polanyi の様に早急に斷定出来ないと述べ、種々考察の結果分別の原因は(1)にあるか(2)にあるか、又は(1)と(2)の兩方にあるものと考へてゐる。尙 Rank<sup>181)</sup> に依れば電解に依る分別の場合液の蒸發に依る作用も考慮に入れなければならぬ。

(8)  $\text{H}^1$  と  $\text{H}_2^2$  との置換現象；— 水素分子間の  $\text{H}^1$  と  $\text{H}_2^2$  の交換については既に  $\text{H}_2^2$ ,  $\text{H}^1\text{H}_2^2$ ,  $\text{H}_2^2$  の間の平衡の項で述べたから此處ではその他の場合に就いて述べる。

Lewis<sup>144)</sup> は電氣分解に依つて得た重い水にアムモニアを溶解したる後再びこれをボムプで引き、それを數回繰返すと水の比重が著しく減少した。次に今度は亞硫酸瓦斯を使つて同様な結果を得た。Lewis は此の二つの現象を次の置換反應に依つて説明してゐる。



又事實上記の二操作に依る比重の減少額の和は丁度重い水の比重を定量的に説明出来るのである。これに依つて見れば電氣分解に依つて水が重くなるのは  $\text{H}_2^2$  の濃縮以外に  $\text{O}^{18}$  の濃縮も關係してゐる事になる。電解に依つて  $\text{O}^{18}$  の濃縮は起らぬと云ふ人もある<sup>113)</sup> が、やはり分別が起ると考へる方が至當である。<sup>26)</sup> <sup>82)</sup> 唯  $\text{O}^{18}$  と  $\text{O}^{16}$  とでは水素の場合のやうに 1:2 と云ふ様な大きな質量の相違がないから従つて分別の能率はずつと悪い事は考へられる。

Oliphant<sup>145)</sup> は重い水素をヘリウムと共に通常水の上へ貯へて置いた處、 $\text{H}_2^2$  が水素中から水中へ移動した事を見出した。併しその後此の  $\text{H}^1\text{H}_2^2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2^2 + \text{H}^1\text{H}_2\text{O}$  の平衡は非常に速度が遅い事がわかつて來たので、<sup>44)</sup> <sup>63)</sup> <sup>145)</sup> Oliphant の場合は何か不純物に依る觸媒作用があつたものと考へられてゐる。尙 Polanyi 等<sup>89)</sup> は此の置換反應を白金觸媒に依つて研究した。これとは反對に  $\text{H}^1\text{H}_2^2\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^2\text{O} + \text{H}^1\text{H}_2$  の研究もある。Crist 及 Dalin<sup>146)</sup> は重い水蒸氣と軽い水素とを  $800^\circ\text{C}$  に數日間熱して石英管中を循環せしめた處  $\text{H}_2^2$  が水から水素へ移動した事を確めた。Bonhoeffer 等<sup>146)</sup> はこれを又白金觸媒を用ひて實驗してゐる。

その他種々の無機及有機化合物中の水素に就いて同様な置換現象が研究されてゐるが、<sup>(145) (147) (148)</sup>面白い事は化合物を重い水に溶かすと OH 基の  $H^1$  は  $H^2$  と交代するが  $CH_3$  基の  $H^1$  は一般に  $H^2$  と置換しない点である。<sup>(150) (148) (149)</sup> 併しアセトンの様なケト-エノル變化をやるものでは、 $CH_3$  基の  $H^1$  もエノル形になつて OH<sup>1</sup> 基が出来るとこれが  $H^2$  と入れ代つて、それが再びケト形に戻ると結局  $CH_3 H^2$  となつて置換された事になる。漸次此くの如くして  $CH_3$  基の水素全部が置換される事が確かめられてゐる。<sup>(149) (150)</sup>

### 〔III〕 質量 2 の水素の化合物及びその性質

(1) 水：—  $H^2$  の濃度が小さい時は  $H^1 H^2 O$  であるが、 $H^2$  が多くなると  $H_2^2 O$  になる。此等重い水に就いては既に次の諸性質が研究されてゐる。

比重、<sup>(50) (112) (113)</sup> 屈折率、<sup>(50) (47) (112) (111)</sup> 粘度、<sup>(50) (115) (115)</sup> 透電率、<sup>(116)</sup> 蒸気圧、<sup>(112)</sup> 蒸發熱、<sup>(112)</sup> 表面張力<sup>(113)</sup>

Lewis 等<sup>(112)</sup> に依れば  $H_2^2 O$  の氷點は  $3.8^\circ C$ 、沸點は  $101.42^\circ C$  である。 $H_2^2 O$  と  $H_2^1 O$  との混合物に於ける氷點の研究もあるが此の場合一個の化合物の如き性質を表はす。<sup>(118)</sup> Bingham 及 Stevens<sup>(117)</sup> に依れば  $H^1 H^2 O$  は  $H_2^2 O$  よりも會合度が低い。これは  $H_2^2 O$  の有する殘餘原子價が  $H^2$  の爲に小さくなる爲と考へられてゐる。Taylor<sup>(50)</sup> に依れば純粹の  $H_2^2 O$  は非常に吸濕性で空氣中に放置すれば直ちに  $H_2^2 O$  を吸収する。重い水のラマン・スペクトルは Wood<sup>(119)</sup> に依つて研究されてゐる。その他重い水への NaCl, BaCl<sub>2</sub> の溶解度<sup>(20)</sup> は通常水に比して小さく、又色々のイオンの易動度も<sup>(121)</sup> 小さい。重い水の中での蔗糖の硫酸に依る轉化速度は通常水に於けるよりも早い。<sup>(127)</sup> 重い水の生物に對する影響も色々調べられてゐるが、<sup>(122) (124)</sup> 大體に於て生物の機能を阻害するやうである。唯柳の木が重い水の方をよく吸収するのは面白い現象である。<sup>(126)</sup>

(2) アムモニア：— Taylor 等<sup>(128)</sup> は窒化マグネシウムに重い水を作用させて色々の % に  $H^2$  を含むアムモニアを造りその氷點、沸點、蒸気圧、蒸發熱、吸収スペクトル等を調べてゐる。

(3) 鹽酸：— Lewis 等<sup>(129)</sup> は  $H_2^2 O$  を  $600^\circ C$  で無水の鹽化マグネシウムと作用させて  $H^2 Cl$  を造つてその蒸気圧、蒸發熱、融解熱等を調べた。

(4) 酢酸：— Lewis 等<sup>(130)</sup> は上記の  $H^2 Cl$  を更に酢酸銀と作用させて  $CH_3 COOH^2$  を造りその氷點、蒸気圧、解離度等を調べてゐる。

(5) 青酸：— 固體及液體の  $H^2 CN$  の蒸気圧、氷點など調べられてゐる。<sup>(131)</sup>

### 〔IV〕 質量 2 の水素の應用

元來同位元素なる名稱は放射能物質を研究した Soddy に依つて與へられたものであつて、質量のみを異にしその性質に至つては全く同一で化學的には分離出来ないものを意味した。併しながら水素のやうな軽い元素に於ては質量が僅に 1 異なつてもその比は 1:2 即ち一方が他の二倍と云ふ大差を生じ、従つてその性質も色々の點に於て相異なり化學的にこれを分別する事も可能な事は以上述べて來た通りである。然らば今すべての水素化合物に於て  $H^1$  の代りに  $H^2$  を入れたものを考へるならば、それらは多かれ少なかれ在來のものと性質を異にすべく、此處に全く新なる化學の領域が開かれるわけであつて、その應用方面への發展も測り知られざるものがあらうと思はれる。

此處には現在に於て最も注目すべき應用の方面に就いて述べやうと思ふ。

(1) 化學反應に於ける indicator としての應用：— 從來の化學反應に於ては反應系に水素が多い場合にはどの水素がどう云ふ風に動いたか全く不明であるが、 $H^2$  を適宜に反應系に使用すれば

その  $H^2$  の移動を調べて反應の機構を調べる事が出来る。實驗的には未だ其處迄達してゐないが、仄聞するところに依ると Polanyi は既に此かる方法に依る有機化學反應の機構研究に着手してゐるとの事であつて、今後此かる方面の研究が急速に發展するものと期待される。

(2) 原子變換實驗への應用：— 近來高速度の粒子をぶつつけて原子變換又は崩壊を行ふ實驗が多く行はれてゐるが、 $H^2$  の發見以來ディブロン即  $H^2$  核を projectile として使用する研究が盛に現はれて來た<sup>132-139</sup> プロトンを使用するよりも有効な場合が多いやうである。更に重要な事は今迄はボロニウム等の 線をベリリウムに當て中性子を得てゐたが、Lawrence 等<sup>140</sup> はディブロンをベリリウム等にぶつつけて遂に強力な中性子を得た。従つてディブロンは中性子を得る手段として大いに利用されるものと思はれる。

### [V] 質量3の水素

Urey 等<sup>19</sup> は最初  $H^2$  を見出した時  $H^3$  の存在も豫想してゐたが、その後 Lewis 等<sup>40</sup> が  $2/3$  の  $H^2$  を含む水素に就いて分光學的に調べた處では  $H^3$  を見出す事は出来なかつた。Latimer 及 Young<sup>141</sup> は磁氣光學的方法で  $H^1$ ,  $H^2$  以外に  $H^3$  を認めたと稱してゐるが確實ではない。又 Rutherford<sup>61</sup> はディブロンにディブロンが衝突してこれが分解する場合に成生物として  $H^3$  を考へてゐるが、これも別段確實な證據はない。又一時的に實際  $H^3$  なるものが出來たとしてもそれが安定なものかどうかは別問題であると言つてゐる。斯くの如く  $H^3$  の存在は未だわからないが、たとへ存在しても非常に微量である事は豫想出来る。(昭和9年5月10日)

### 文 献

- |   |  |
|---|--|
| 1) Nature, 132, 536 (1933).   | 15) Birge, R. T. a. Menzel, D. H., <i>Phys. Rev.</i> , 37, 1669 (1931).  |
| 2) Taylor, H. S. a. Eyring, H., <i>Proc. Am. Phil. Soc.</i> , 72, 255 (1933). | 16) Menzel, D. H., <i>Pub. Ast. Soc. Pac.</i> , 44, 41 (1932).   |
| 3) Aston, F. A., <i>Science Progress</i> , 28, 203 (1933).                    | 17) Unsöld, A., <i>Naturwiss.</i> , 20, 936 (1932).  |
| 4) Wansbrough-Jones, O. H., <i>Science Progress</i> , 28, 107 (1933).         | 18) Allison, F., <i>Ind. Eng. Chem.</i> , 4, 9 (1932); <i>J. Chem. Education</i> , 10, 7 (1933).                       |
| 5) Bonhoeffer, K. F., <i>Angew. Chem.</i> , 46, 776 (1933).                   | 19) Urey, H. C., Brickwedde, F. G. a. Murphy, G. M., <i>Phys. Rev.</i> , 39, 164 (1932); 39, 864 (1933); 40, 1 (1933). |
| 6) Urey, H. C., <i>Science</i> , 78, 566 (1933).                              | 20) Bleakney, W., <i>Phys. Rev.</i> , 41, 32 (1932).   |
| 7) Rutherford, <i>Proc. Roy. Soc., London [A]</i> , 144, 1 (1933).            | 21) Kallmann, H. u. Lasareff, W., <i>Naturwiss.</i> , 20, 206, 472 (1932).   |
| 8) Hopkins, F. G., <i>Proc. Roy. Soc., London [B]</i> , 114, 181 (1934).      | 22) Bainbridge, K. T., <i>Phys. Rev.</i> , 41, 115; 42, 1 (1932); 44, 57 (1933).                                       |
| 9) 芝 彦一, 科學, 4, 20, 79 (昭和九年).  | 23) Hardy, J. D., Barker, E. F. a. Dennison, D. M., <i>Phys. Rev.</i> , 42, 279 (1932).                                |
| 10) Frerichs, R., <i>Naturwiss.</i> , 22, 113 (1934).                         | 24) Rank, D. H., <i>Phys. Rev.</i> , 42, 446 (1932).   |
| 11) Stern, O. u. Volmer, M., <i>Ann. Physik</i> , [4], 59, 225 (1919).        | 25) Tate, J. T. a. Smith, P. T., <i>Phys. Rev.</i> , 43, 672 (1933).   |
| 12) Aston, F. W., <i>Proc. Roy. Soc., London [A]</i> , 115, 487 (1927).       | 26) Washburn, E. W. a. Urey, H. C., <i>Proc. Nat. Acad. Sci.</i> , 18, 496 (1932).                                     |
| 13) Giauque, W. F. a. Johnston, H. W., <i>Nature</i> , 123, 318, 831 (1929).  |  |
| 14) Mecke, R. u. Childs, W. H. L., <i>Z. Physik</i> , 68, 362 (1931).         |  |

- 27) Lewis, G. N. a. Spedding, F. H., *Phys. Rev.*, **43**, 964 (1933).
- 28) Breakney, W. a. Gould, A. J., *Phys. Rev.*, **44**, 265 (1933).
- 29) Lewis, G. N. a. Macdonald, R. T., *J. Chem. Phys.*, **1**, 341 (1933).
- 30) Taylor, H. S. a. Selwood, P. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 998 (1934).
- 31) Gillilan, E. S. Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 406 (1934).
- 32) Urey, H. C., Brickwedde, F. G. a. Murphy, G. M., *Phys. Rev.*, **40**, 464 (1932).
- 33) Bradley, C. A. a. Urey, H. C., *Phys. Rev.*, **40**, 889 (1932).
- 34) Dole, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 999 (1934).
- 35) Urey, H. C., Murphy, G. M. a. Brickwedde, F. G., *J. Chem. Phys.*, **1**, 512 (1933).
- 36) Rutherford, *Natur*, **132**, 955 (1933).
- 37) Urey, H. C., Brickwedde, F. G. a. Murphy, G. M., *Nature*, **133**, 173 (1934).
- 38) Armstrong, H. E., *Nature*, **133**, 173 (1934).
- 39) Ficklen, J. B., *Science*, **79**, 140 (1934).
- 40) Harkins, W. D., *Science*, **79**, 128 (1934).
- 41) Hertz, G., *Naturwiss.*, **20**, 493 (1932); **21**, 883 (1933); *Z. Phys.*, **79**, 108 (1932).
- 42) Gillilan u. Polanyi, *Z. Phys. Chem.* [A], **166**, 254 (1933).
- 43) Lewis, G. N. a. Macdonald, R. T., *J. Chem. Phys.*, **1**, 341 (1933).
- 44) Farkas, A. a. Farkas, L., *Proc. Roy. Soc., London* [A], **144**, 467 (1934).
- 45) Oliphant, M. L., *Nature*, **132**, 675 (1933).
- 46) Crist, R. H., Murphy, G. M. a. Urey, H. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 5060 (1933).
- 47) Lewis, G. N. a. Luten, D. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 5061 (1933).
- 48) Crist, R. H., Murphy, G. M. a. Urey, H. C., *J. Chem. Phys.*, **2**, 112 (1934).
- 49) Lewis, G. N. a. Spedding, F. H., *Phys. Rev.*, **43**, 964 (1933).
- 50) Spedding, F. H., Shane, C. D. a. Grace, N. S., *Phys. Rev.*, **44**, 58 (1933).
- 51) Williams a. Gibbs, *Phys. Rev.*, **45**, 221, 475 (1934).
- 52) Ballard, S. S. a. White, H. E., *Phys. Rev.*, **43**, 941 (1933).
- 53) Johnston, H. L. a. Dawson, D. H., *Phys. Rev.*, **44**, 1031 (1933); *Naturwiss.*, **21**, 495 (1933).
- 54) Chamberlain, K. a. Cutter, H. B., *Phys. Rev.*, **43**, 772 (1933); **44**, 927 (1933).
- 55) Lewis, G. N. a. Ashley, M. F., *Phys. Rev.*, **43**, 837 (1933).
- 56) Chadwick, J., *Proc. Roy. Soc., London* [A], **136**, 692 (1932).
- 57) Chadwick, J., *Proc. Roy. Soc., London* [A], **142**, 1 (1933).
- 58) Rutherford a. Kempton, A. E., *Proc. Roy. Soc., London* [A], **143**, 724 (1934).
- 59) Lawrence, E. O., Livingston, M. S. a. Lewis, G. N., *Phys. Rev.*, **44**, 56 (1933).
- 60) Livingston, M. S., Henderson, M. C. a. Lawrence, E. O., *Phys. Rev.*, **44**, 78, (1933).
- 61) Oliphant, M. L., Harteck, P. and Rutherford, *Nature*, **133**, 413 (1934).
- 62) Lea, D. E., *Nature*, **133**, 24 (1934).
- 63) Massey, H. S. W. a. Mohr, C. B. O., *Nature*, **133**, 211 (1934).
- 64) Urey, H. C. a. Rittenberg, D., *J. Chem. Phys.*, **1**, 137 (1933).
- 65) Rittenberg, D., Breakney, W. a. Urey, H. C., *J. Chem. Phys.*, **2**, 48 (1934).
- 66) Farkas, A. a. Farkas, L., *Nature*, **132**, 894 (1933).
- 67) Farkas, A., Farkas, L. a. Harteck, P., *Proc. Roy. Soc., London* [A], **144**, 481 (1934).
- 68) Bonhoeffer a. Farkas, A., *Trans. Farad. Soc.*, **28**, 242, 561 (1932).
- 69) Bonhoeffer, Farkas, A. u. Rummel, *Z. physik. Chem.*, [B], **21**, 225 (1933).
- 70) Farkas, L. u. Sachsse, *Z. physik. Chem.*, [B], **23**, 1 (1933).
- 71) Estermann, I. u. Stern, O., *Z. Physik*, **86**, 132 (1933).
- 72) Harris, L., Jost, W. a. Pearse, R. W. H., *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **19**, 991 (1933).
- 73) Fink, C. G., Urey, H. C. a. Lake, D. B., *J.*

- Chem. Phys.*, **2**, 105 (1934).
- 74) Langer, R. M., *Phys. Rev.*, **38**, 1047 (1932).
  - 75) Lukanov u. Schütz, *Z. Physik*, **82**, 610 (1933).
  - 76) Keesom, W. H., van Dijk, H. a. Haatjes, J., *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, **36**, 248 (1933).
  - 77) Meisner, W. u. Steiner, K., *Z. Physik*, **79**, 601 (1932).
  - 78) Washburn, E. W., Smith, E. R. a. Frandsen, M., *J. Chem. Phys.*, **1**, 288 (1933).
  - 79) Washburn, E. W. a. Smith, E. R., *J. Chem. Phys.*, **1**, 426 (1933).
  - 80) Lewis, G. N. a. Cornish, J., *Am. Chem. Soc.*, **55**, 2616 (1933).
  - 81) Hall, N. F. a. Jones, T. O., *J. Amer. Chem. Soc.*, **56**, 749 (1934).
  - 82) Washburn, E. W., Smith, E. R. a. Frandsen, M., *Bur. Standards, J. Research*, **11**, 453 (1933).
  - 83) Taylor, H. S., Gould, A. J. a. Bleakney, W., *Phys. Rev.*, **43**, 496 (1933).
  - 84) Horiuti, J. a. Polanyi, M., *Nature*, **132**, 819 (1933).
  - 85) Farkas, A. a. Frakas, L., *Nature*, **133**, 139 (1934).
  - 86) Hughes, E. D., Ingold, C. K. a. Wilson, C. L., *Nature*, **133**, 291 (1934).
  - 87) Horiuti, J. a. Szabo, A. L., *Nature*, **133**, 327 (1934).
  - 88) Davis, C. O. a. Johnston, H. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 492 (1934).
  - 89) Hunt, H., *J. Chem. Phys.*, **2**, 106 (1934).
  - 90) Rollefson, G. K., *J. Chem. Phys.*, **2**, 144 (1934).
  - 91) Newell, I. L. a. Ficklen, J. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 2167 (1933).
  - 92) Harkins, D. H. a. Doede, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 4330 (1933).
  - 93) Taylor, H. S., Eyring, H. a. Frost, A. A., *J. Chem. Phys.*, **1**, 823 (1933).
  - 94) Uhlmann, W., *Naturwiss.*, **22**, 119 (1934).
  - 95) Lewis, G. N. a. Macdonald, R. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 3057 (1933).
  - 96) Collic, C. H., *Nature*, **132**, 568 (1933).
  - 97) Topley, B. a. Eyring, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 5058 (1933).
  - 98) Bell, R. P. a. Wolfenden, J. H., *Nature*, **133**, 25 (1934).
  - 99) Topley, B. a. Eyring, H., *Nature*, **133**, 292 (1934).
  - 100) Eyring, H. a. Sherman, A., *J. Chem. Phys.*, **1**, 345 (1933).
  - 101) Cremer, E. u. Polanyi, M., *Z. Physik. Chem.*, [B], **19**, 443 (1932).
  - 102) Eyring, H., *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **19**, 78 (1933).
  - 103) Polanyi, M., *Nature*, **133**, 26 (1934).
  - 104) Born, M. u. Franck, J., *Nachr. Götting. Ges.*, **11**, 77 (1930).
  - 105) Born, M. u. Weisskopf, V., *Z. physik. Chem.*, [B], **12**, 206 (1931).
  - 106) Polanyi, M., *Naturwiss.*, **21**, 316 (1933).
  - 107) Bell, R. P., *J. Chem. Phys.*, **2**, 164, (1934).
  - 108) Horiuti, J. a. Polanyi, M., *Nature*, **132**, 931 (1933).
  - 109) Butler, J. A. V., *Nature*, **133**, 26 (1934).
  - 110) Horiuti, J. a. Polanyi, M., *Nature*, **133**, 142 (1934).
  - 111) Fowler, R. H., *Proc. Roy. Soc., London* [A], **144**, 452 (1934).
  - 112) Lewis, G. N. a. Macdonald, R. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 3057 (1933).
  - 113) Selwood, P. W. a. Frost, A. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 4335 (1933).
  - 114) Lewis, G. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 1297 (1933).
  - 115) Lewis, G. N. a. Macdonald, R. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 4730 (1933).
  - 116) Lewis, G. N., Olsen, A. R. a. Maroney, W., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 4731 (1933).
  - 117) Bingham, E. C. a. Stevens, W. H., Jr., *J. Chem. Phys.*, **2**, 107 (1934).
  - 118) LaMer, V. K., Eicherberger, W. C. a. Urey, H. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 248 (1934).
  - 119) Wood, R. W., *Nature*, **132**, 970 (1933); **133**, 106 (1934); *Science*, **78**, 578 (1933); **79**, 35 (1934).



- 120) Taylor, H. S., Caley, E. R. a. Eyring, H. J. *Am. Chem. Soc.*, **55**, 4334 (1933).
- 121) Lewis, G. N. a. Doody, T. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 3504 (1933).
- 122) Swingle, W. W., Taylor, H. S. a. Frost, A. H., *J. Chem. Phys.*, **1**, 751 (1933).
- 123) Lewis, G. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 3503 (1933).
- 124) Barnes, T. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 4332 (1933).
- 125) Macht, D. I. a. Davis, M. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 246 (1934).
- 126) Moelwyn-Hughes, E. A. a. Bonhoeffer, K. F., *Naturwiss.*, **22**, 174 (1934).
- 127) Washburn, E. W. a. Smith, E. R., *Science*, **79**, 188 (1934).
- 128) Taylor, H. S. a. Jungers, J. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 5057 (1933).
- 129) Lewis, G. N., Macdonald, R. T. a. Schutz, P. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 494 (1934).
- 130) Lewis, G. N. a. Schutz, P. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 493, 1002 (1934).
- 131) Lewis, G. N. a. Schutz, P. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1002 (1934).
- 132) Lewis, G. N., Livingston, M. S. a. Lawrence, E. O., *Phys. Rev.*, **44**, 55 (1933).
- 133) Bainbridge, K. T., *Phys. Rev.*, **44**, 123 (1933).
- 134) Crane, H. C., Lauritsen, C. C. a. Soltan, *Phys. Rev.*, **44**, 692 (1933).
- 135) Crane, H. C. a. Lauritsen, C. C., *Phys. Rev.*, **44**, 784 (1933).
- 136) Oliphant, M. L. E., Kinsley, B. B. a. Rutherford, *Proc. Roy. Soc., London [A]*, **141**, 259, 722 (1933).
- 137) Dee a. Walton, *Proc. Roy. Soc., London [A]*, **141**, 733 (1933).
- 138) Rittenberg, D. a. Urey, H. C., *J. Chem. Phys.*, **2**, 105 (1934).
- 139) Oliphant, M. L., Shire, E. S. a. Crowther, B. M., *Nature*, **133**, 377 (1934).
- 140) Livingston, M. S., Henderson, M. C. a. Lawrence, E. O., *Phys. Rev.*, **44**, 782 (1933).
- 141) Latimer, W. H. a. Young, H. A., *Phys. Rev.*, **44**, 690 (1933).
- 142) Lewis, G. N. a. Hanson, W. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1001, 1002 (1934).
- 143) Gould, A. J. a. Bleakney, W., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 247 (1934).
- 144) Lewis, G. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 3502 (1933).
- 145) Crist, R. H. a. Dalin, G. A., *J. Chem. Phys.*, **1**, 677 (1933).
- 146) Bonhoeffer, K. F. u. Rummel, K. W., *Naturwiss.*, **22**, 45 (1934).
- 147) Hall, N. F., Bowden, E. a. Jones, T. O., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 750 (1934).
- 148) Bonhoeffer, K. F. a. Brown, G. W., *Z. physik. Chem. [B]*, **24**, 171 (1933).
- 149) Bonhoeffer, K. F. u. Klar, R., *Naturwiss.*, **22**, 45 (1934).
- 150) Schwartz, K. u. Steiner, H., *Z. physik. Chem. [B]*, **25**, 153 (1934).
- 151) Rank, D. H., *J. Chem. Phys.*, **1**, 750 (1933).
- 152) Casselmann, A. L., *Phys. Rev.*, **45**, 221 (1934).
- 153) Johnston, H. L., *Phys. Rev.*, **45**, 79 (1934).
- 154) Jeppsen, C. R., *Phys. Rev.*, **45**, 480 (1934).